

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-225640
(43)Date of publication of application : 25.08.1998

(51)Int.Cl. B01J 35/02
B01D 53/86
B01J 21/06
B01J 23/22
B01J 23/38
B01J 23/70
C09D127/12
C09D183/04

(21)Application number : 10-092380 (71)Applicant : ISHIHARA SANGYO KAISHA LTD
FUJISHIMA AKIRA
HASHIMOTO KAZUHITO
(22)Date of filing : 20.03.1998 (72)Inventor : MURASAWA SADAO
MURAKAMI HAJIME
FUKUI YASURO
WATANABE MITSURU
FUJISHIMA AKIRA
HASHIMOTO KAZUHITO

(54) PHOTOCATALYST AND ITS PRODUCTION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To extremely reduce decomposition and deterioration of a binder due to photocatalyst particles and to adhere strongly over a long period of time the photocatalyst particles on every substrate without damaging its photocatalytic function.
SOLUTION: The photocatalyst particles are adhered on a substrate by interposing a hardly decomposable binder such as silicon compd. such as water-glass, colloidal silica and polyorganosiloxane, phosphate and biphosphate such as zinc phosphate and aluminum phosphate, inorg. binder such as cement and org. binder such as fluorine based polymer and silicone based polymer.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 07.07.1998
[Date of sending the examiner's decision of rejection]
[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]
[Date of final disposal for application]
[Patent number] 3027739
[Date of registration] 28.01.2000
[Number of appeal against examiner's decision of rejection]
[Date of requesting appeal against examiner's

“
decision of rejection]
[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11)特許番号

特許第3027739号

(P3027739)

(45)発行日 平成12年4月4日(2000.4.4)

(24)登録日 平成12年1月28日(2000.1.28)

(51)Int.Cl.⁷
B 01 J 35/02
B 01 D 53/86
B 01 J 21/06
23/06
23/22

識別記号
ZAB
ZAB
ZAB

F I
B 01 J 35/02
21/06
23/06
23/22
23/38
A
A

請求項の数15(全 10 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平10-92380
(62)分割の表示 特願平6-165836の分割
(22)出願日 平成6年6月27日(1994.6.27)

(65)公開番号 特開平10-225640
(43)公開日 平成10年8月25日(1998.8.25)
審査請求日 平成10年7月7日(1998.7.7)

早期審査対象出願

(73)特許権者 000000354
石原産業株式会社
大阪府大阪市西区江戸堀一丁目3番15号
(73)特許権者 591115936
藤嶋 昭
神奈川県川崎市中原区中丸子710-5
(73)特許権者 592116165
橋本 和仁
神奈川県横浜市栄区飯島町2073番地の2
ニューシティ本郷台D棟213号
(74)代理人 100093252
弁理士 山本 忠

審査官 関 美祝

最終頁に続く

(54)【発明の名称】光触媒およびその製造方法

1

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】基体上に、難分解性結着剤を塗布あるいは吹き付けて、難分解性結着剤からなる、光触媒粒子を含有しない第一層を設け、さらに、第一層の上に難分解性結着剤(セメント及び/又はセッコウを除く)と光触媒粒子との混合物からなる第二層を設け、光触媒粒子の量が光触媒粒子と第二層の難分解性結着剤との合量に対する容積基準で20~98%であることを特徴とする光触媒体。

【請求項2】光触媒粒子の量が、光触媒粒子と難分解性結着剤との合量に対する容積基準で50~98%であることを特徴とする請求項1に記載の光触媒体。

【請求項3】光触媒粒子の量が、光触媒粒子と難分解性結着剤との合量に対する容積基準で70~98%であることを特徴とする請求項1に記載の光触媒体。

40

2

【請求項4】第二層の難分解性結着剤が、フッ素系ポリマー、シリコン系ポリマー、ケイ素化合物から選ばれる少なくとも一種であることを特徴とする請求項1に記載の光触媒体。

【請求項5】第二層が、難分解性結着剤(セメント及び/又はセッコウを除く)と光触媒粒子と吸着剤とからなることを特徴とする請求項1に記載の光触媒体。

【請求項6】第一層の難分解性結着剤が、フッ素系ポリマー、シリコン系ポリマー、ケイ素化合物から選ばれる少なくとも一種であることを特徴とする請求項1に記載の光触媒体。

【請求項7】第一層が、難分解性結着剤と光触媒機能を有さない無機粒子とからなることを特徴とする請求項1に記載の光触媒体。

【請求項8】光触媒粒子が、酸化チタンであることを特

50

3

徴とする請求項1に記載の光触媒体。

【請求項9】光触媒粒子が、光触媒粒子の内部および／又はその表面に、第二成分として、V、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ru、Rh、Pd、Ag、PtおよびAuからなる群より選ばれる少なくとも一種の金属および／又は金属化合物を含有してなる粒子であることを特徴とする請求項1に記載の光触媒体。

【請求項10】基体上に、難分解性接着剤を塗布あるいは吹き付けて、難分解性接着剤からなる、光触媒粒子を含有しない第一層を設け、さらに、第一層の上に無機系接着剤からなる難分解性接着剤（セメント及び／又はセッコウを除く）と光触媒粒子との混合物からなる第二層を設けることを特徴とする光触媒体。

【請求項11】無機系接着剤がケイ素化合物であることを特徴とする請求項10に記載の光触媒体。

【請求項12】有害物質、悪臭物質、油分、細菌、放線菌、菌類、藻類などを除去し、あるいは、藻類、ゴミ、汚れの付着を防止するために用いることを特徴とする請求項1～11のいずれか一項に記載の光触媒体。

【請求項13】請求項1～11のいずれか一項に記載の光触媒体に含有した光触媒粒子のバンドギャップ以上のエネルギーを持つ波長の光を光触媒体に照射させることにより、有害物質、悪臭物質、油分、細菌、放線菌、菌類、藻類などを除去し、あるいは、藻類、ゴミ、汚れの付着を防止する方法。

【請求項14】基体上に、光触媒粒子を含有しない難分解性接着剤を塗布あるいは吹き付けして被覆し、次いで固化して、基体上に光触媒粒子を含有しない難分解性接着剤からなる第一層を設け、さらに第一層の上に難分解性接着剤（セメント及び／又はセッコウを除く）と光触媒粒子との混合物を配置させ、次いで固化して、難分解性接着剤と光触媒粒子との混合物からなる第二層を設けることを特徴とする光触媒体の製造方法。

【請求項15】第一層上に、光触媒粒子と難分解性接着剤（セメント及び／又はセッコウを除く）とを溶媒に分散させた塗料組成物を塗布あるいは吹き付けて、光触媒粒子と難分解性接着剤との混合物からなる第二層を配置させることを特徴とする請求項14に記載の光触媒体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、基体上に光触媒粒子を接着させてなる光触媒体およびその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】光触媒粒子にそのバンドギャップ以上のエネルギーを持つ波長の光を照射すると光励起により伝導帯に電子を、価電子帯に正孔を生じる。この光励起により生じた電子の持つ強い還元力や正孔の持つ強い酸化力は、有機物質の分解・浄化、水の分解などに利用されている。このような処理に用いられる光触媒粒子は、通

4

常、光触媒粒子の飛散や流出を防止し、処理系からの分離を容易にするために、光触媒粒子より大きな基体の上に光触媒粒子を接着させている。基体上に光触媒粒子を接着させるには、基体上で光触媒粒子を400°C以上の温度で焼結して接着させたり、加熱分解して光触媒粒子となる物質を400°C程度の温度に加熱した基体上に吹き付けて接着させたりする方法が採られている。また、ある種のフッ素系ポリマーを用いて光触媒粒子を固定化する方法が提案されている。例えば、特開平4-284851号公報には、光触媒粒子とフッ素系ポリマーとの混合物を積層、圧着する方法が記載されている。また、特開平4-334552号公報には、光触媒粒子をフッ素系ポリマーに熱融着する方法が記載されている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】近年、光触媒粒子を用いて日常の生活環境で生じる有害物質、悪臭物質や油分などを分解・浄化したり、殺菌したりする試みがあり、光触媒粒子の適用範囲が拡大している。これに伴い、光触媒粒子をあらゆる基体上に、その光触媒機能を損なうことなく、強固に、かつ、長期間にわたって接着させる方法が求められている。しかしながら、前記の従来技術の方法では、外圧によって剥がれやすいなど接着強度が充分でなく、また、高温で加熱する必要があるため、プラスチックなどの熱に脆弱な基体、加熱し難いオフィスの壁などの建材や種々の製品の表面を基体とする場合などには適用し難く、さらに、高温加熱処理に伴い光触媒粒子の比表面積が低下し、そのため光触媒粒子の光触媒機能の低下が起こるなどの問題がある。また、圧着手段や熱融着の手段などの特殊な手段が必要となったりする。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、光触媒粒子をあらゆる基体上に、その光触媒機能を損なうことなく、強固に、かつ、長期間にわたって接着させる方法を探索した結果、（1）接着剤を用いて光触媒粒子を基体上に接着させた場合、該光触媒粒子の光触媒機能により接着剤が分解・劣化し、該光触媒粒子が基体から脱離するが、難分解性接着剤を用いると、光触媒粒子をあらゆる基体上に脱離することなく接着できること、さらに、意外にも、本発明の光触媒体は充分な光触媒機能が得られること、（2）光触媒粒子を、該光触媒粒子と難分解性接着剤との合量に対する容積基準で5～98%とすることにより、得られる光触媒体の光触媒機能を低下せしめることなく接着できること、（3）難分解性接着剤としてフッ素系ポリマー、シリコン系ポリマーの有機系接着剤或いは無機系接着剤を用いると、光触媒粒子が持つ光触媒機能による接着剤の分解・劣化が極めて少なく、光触媒粒子を強固に、かつ、長期間にわたって接着することができること、特に、ビニルエーテルおよび／またはビニルエステルとフルオロオレフィンとのコポリマー

50

を主成分としたフッ素系ポリマーが好ましいこと、(4)光触媒粒子としては、高い光触媒機能を有し、化学的に安定であり、かつ、無害である酸化チタンが好ましいこと、(5)光触媒粒子を接着させる方法としては、光触媒粒子と難分解性接着剤を基体上に配置させ、次いで、固化する方法が簡便、かつ、容易であり好ましいこと、特に、光触媒粒子と難分解性接着剤と溶媒とを含有させてなる塗料組成物を各種製品などの基体表面に塗布し或いは吹き付けて配置させ、次いで、固化することにより、各種製品の表面を比較的容易に光触媒とすることができ、その光触媒機能を手軽に各家庭内でも活用することができることなどを見出し、本発明を完成した。

【0005】すなわち、本発明は光触媒粒子をあらゆる基体上に、その光触媒機能を損なうことなく、強固に、かつ、長期間にわたって接着させた光触媒体を提供することにある。

【0006】本発明は、難分解性接着剤を介して光触媒粒子を基体上に接着させた光触媒体である。本発明において、難分解性接着剤とは、光触媒粒子が持つ光触媒機能による分解の速度が極めて遅い接着剤であり、実施例記載の方法で測定した光触媒体中の接着剤の重量減少が10%以下、好ましくは5%以下、特に好ましくは3%以下、最も好ましくは1%以下のものである。前記重量減少が10%より大きい場合は、接着剤の分解・劣化が激しく、光触媒粒子の脱離が極めて多いため望ましくない。本発明の難分解性接着剤としては、例えば、水ガラス、コロイダルシリカ、ポリオルガノシロキサンなどのケイ素化合物、リン酸亜鉛、リン酸アルミニウムなどのリン酸塩、重リン酸塩、セメント、石灰、セッコウ、ほうろう用フリット、グラスライニング用うわぐすり、プラスターなどの無機系接着剤、フッ素系ポリマー、シリコン系ポリマーなどの有機系接着剤などが挙げられ、これらの接着剤を単一または2種以上を組み合わせて用いることができる。特に、接着強度の観点から無機系接着剤、フッ素系ポリマー、シリコン系ポリマーが好ましい。セメントとしては、例えば早強セメント、普通セメント、中庸熟セメント、耐硫酸塩セメント、ホワイト(白色)セメント、油井セメント、地熱井セメントなどのボルトランドセメント、フライアッシュセメント、高硫酸塩セメント、シリカセメント、高炉セメントなどの混合セメント、アルミナセメントなどを用いることができる。プラスターとしては、例えばセッコウプラスター、石灰プラスター、ドロマイtplasterなどを用いることができる。フッ素系ポリマーとしては、例えばポリフッ化ビニル、ポリフッ化ビニリデン、ポリ塩化三フッ化エチレン、ポリ四フッ化エチレン、ポリ四フッ化エチレン-六フッ化プロピレンコポリマー、エチレン-ポリ四フッ化エチレンコポリマー、エチレン-塩化三フッ化エチレンコポリマー、四フッ化エチレン-パーフルオ

ロアルキルビニルエーテルコポリマーなどの結晶性フッ素樹脂、パーカルオロシクロポリマー、ビニルエーテル-フルオロオレフィンコポリマー、ビニルエステル-フルオロオレフィンコポリマーなどの非晶質フッ素樹脂、各種のフッ素系ゴムなどを用いることができる。特に、ビニルエーテル-フルオロオレフィンコポリマー、ビニルエステル-フルオロオレフィンコポリマーを主成分としたフッ素系ポリマーが分解・劣化が少なく、また、取扱が容易であるため好ましい。シリコン系ポリマーとしては、直鎖シリコン樹脂、アクリル変性シリコン樹脂、各種のシリコン系ゴムなどを用いることができる。

【0007】本発明において、光触媒粒子とは、そのバンドギャップ以上のエネルギーを持つ波長の光を照射すると光触媒機能を発現する粒子のことであり、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化タングステン、酸化鉄、チタン酸ストロンチウムなどの公知の金属化合物半導体を、單一または2種以上を組み合わせて用いることができる。特に、高い光触媒機能を有し、化学的に安定であり、かつ、無害である酸化チタンが好ましい。さらに、光触媒粒子の内部および/またはその表面に、第二成分として、V、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ru、Rh、Pd、Ag、PtおよびAuからなる群より選ばれる少なくとも一種の金属および/または金属化合物を含有させると、一層高い光触媒機能を有するため好ましい。前記の金属化合物としては、例えば、金属の酸化物、水酸化物、オキシ水酸化物、硫酸塩、ハロゲン化物、硝酸塩、さらには金属イオンなどを含む。第二成分の含有量はその物質により適宜設定できる。前記の金属および/または金属化合物を含有させる光触媒粒子としては、酸化チタンが好ましい。光触媒粒子の含有量は、該光触媒粒子と難分解性接着剤との合量に対する容積基準で5~98%が好ましい。光触媒粒子の量が前記範囲より小さいと光触媒体としたときの光触媒機能が低下し易いため好ましくなく、また、前記範囲より大きいと接着強度が低下し易いため好ましくない。難分解性接着剤としてセメントまたはセッコウを用いる場合には、光触媒粒子の含有量は5~40%、特に5~25%が好ましい。また、難分解性接着剤としてセメント、セッコウ以外の無機系接着剤或いは有機系接着剤を用いる場合には、光触媒粒子の含有量は好ましくは20~98%、より好ましくは50~98%、もっとも好ましくは70~98%である。

【0008】本発明において光触媒粒子は、公知の方法で得られる。例えば酸化チタンを得る方法としては、①硫酸チタニル、塩化チタン、チタンアルコキシドなどのチタン化合物を、必要に応じて核形成用種子の存在下に、加熱加水分解する方法、②必要に応じて核形成用種子の存在下に、硫酸チタニル、塩化チタン、チタンアルコキシドなどのチタン化合物にアルカリを添加し、中和する方法、③塩化チタンやチタンアルコキシドなどを気

相酸化する方法、④前記①、②の方法で得られた酸化チタンを焼成或いは水熱処理する方法などがあり、特に、前記①の方法で得られた酸化チタン或いは100°C以上の温度で水熱処理して得られた酸化チタンは、光触媒機能が高いため好ましい。本発明において酸化チタンとは、酸化チタンのほか、含水酸化チタン、水和酸化チタン、メタチタン酸、オルトチタン酸、水酸化チタンなどと一般に呼ばれているものを含み、その結晶型は問わない。光触媒粒子の内部および／またはその表面に、第二成分として、V、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ru、Rh、Pd、Ag、PtおよびAuからなる群より選ばれる少なくとも一種の金属および／または金属化合物を含有させるには、光触媒粒子を製造する際に該金属および／または該金属化合物を添加し、吸着させる方法、光触媒粒子を製造した後に該金属および／または該金属化合物を添加し、吸着させ、必要に応じて加熱したり、或いは必要に応じて還元したりする方法を用いることができる。

【0009】本発明において、基体としては、セラミックス、ガラスなどの無機材質の物品、プラスチック、ゴム、木、紙などの有機材質の物品、アルミニウムなどの金属、鋼などの合金などの金属材質の物品を用いることができる。基体の大きさや形には特に制限されない。また、塗装した物品でも用いることができる。

【0010】本発明においては、難分解性接着剤を介して、光触媒粒子と吸着剤とを基体上に接着させると、被処理物質を吸着する作用を兼ね備えることができるため好ましい。前記の吸着剤としては、一般的な吸着剤を用いることができ、例えば、活性炭、ゼオライト、シリカゲルなどを用いることができる。

【0011】さらに、本発明においては、基体上に、接着剤からなる、光触媒粒子を含有しない第一層を設け、さらに、該第一層の上に、難分解性接着剤と光触媒粒子とからなる第二層を設けることができる。光触媒粒子を含有しない第一層を設けることによって、基体と、光触媒粒子を含有した第二層との結びつきが強固になって、該光触媒粒子を基体上に、一層強固に、かつ、一層長期間にわたって接着させることができる。このような接着剤としては、有機系接着剤が好ましく、前記の難分解性接着剤がより好ましい。さらに、前記の第一層には、充填剤として、光触媒機能を有さない無機粒子を含有させるのが好ましい。このような無機粒子としては、光触媒機能を有さないように、酸化ケイ素、酸化アルミニウムや酸化ジルコニウムなどで表面処理を施した、酸化チタン、酸化ケイ素、酸化アルミニウム、酸化マグネシウムなどを用いることができる。

【0012】本発明の光触媒体を製造するには、光触媒粒子と難分解性接着剤とを基体の少なくとも一部に配置させ、次いで、固化して、該基体上に難分解性接着剤を介して光触媒粒子を接着させる。本発明においては、特

に、光触媒粒子と難分解性接着剤とを溶媒に分散させて塗料組成物とし、次いで、該塗料組成物を基体に塗布し或いは吹き付けて、該光触媒粒子と該難分解性接着剤とを基体の少なくとも一部に配置させるのが好ましい。前記の溶媒としては、水やトルエン、アルコールなどの有機溶媒を用いることができる。前記塗料組成物中に含有させる難分解性接着剤は前述のものを用いることができるが、含有する溶媒に可溶なものが好ましい。本発明においては、塗料組成物中に含有する難分解性接着剤として前記のフッ素系ポリマーおよび／またはシリコン系ポリマーが好ましい。塗料組成物中の光触媒粒子の量は、該光触媒粒子と難分解性接着剤との合量に対する容積基準で5～98%、好ましくは20～98%、より好ましくは50～98%、もっとも好ましくは70～98%である。前記塗料組成物には、架橋剤、分散剤、充填剤などを配合させることができる。架橋剤としては、イソシアネート系、メラミン系などの通常の架橋剤を、分散剤としては、カップリング剤などを使用することができる。特に、塗料組成物中の光触媒粒子の含有量を、該光触媒粒子と難分解性接着剤との合量に対する容積基準で40～98%とする場合には、該塗料組成物中にカップリング剤を配合するのが好ましい。このカップリング剤の添加量は、好ましくは5～50%、より好ましくは7～30%である。

【0013】基体に塗料組成物を塗布したり或いは吹き付けたりするには、例えば、含浸法、ディップコーティング法、スピナーコーティング法、ブレードコーティング法、ローラーコーティング法、ワイヤーバーコーティング法、リバースロールコーティング法などの通常の方法で塗布したり、或いは、スプレーコーティング法などの通常の方法で吹き付けたりして、基体の少なくとも一部に光触媒粒子と難分解性接着剤とを配置させることができる。なお、基体に該塗料組成物を塗布したり或いは吹き付けたりする前に、必要に応じて、アクリル樹脂、エポキシ樹脂、ポリエステル樹脂、メラミン樹脂、ウレタン樹脂、アルキド樹脂などの有機系接着剤や難分解性接着剤を基体に塗布し或いは吹き付けたりして、光触媒粒子を含有しない第一層とし、さらに、該第一層の上に、該塗料組成物を塗布或いは吹き付けて、光触媒粒子と難分解性接着剤とからなる第二層を設けることができる。

【0014】前記のようにして塗布或いは吹き付けた後、固化させて本発明の光触媒体を得る。固化は、乾燥したり、紫外線を照射したり、加熱したり、冷却したり、架橋剤を使用したりする方法で行なうことができが、固化の温度は、400°Cより低い温度、好ましくは室温～200°Cの温度で行なう。この場合、400°Cより高いと接着剤が熱劣化し、光触媒粒子が脱離し易くなるため好ましくない。本発明においては、イソシアネート系、メラミン系などの架橋剤を使用して固化させる方

法が好ましい。

【0015】本発明の光触媒体は、このものにその光触媒粒子のバンドギャップ以上のエネルギーを持つ波長の光を照射することにより、その回りに存在する有害物質、悪臭物質、油分などを分解して浄化したり、殺菌したりすることができる。照射する光としては、紫外線を含有した光などが挙げられ、例えば、太陽光や蛍光灯、ブラックライト、ハロゲンランプ、キセノンフラッシュランプ、水銀灯などの光を用いることができる。特に、300～400 nmの近紫外線を含有した光が好ましい。光の照射量や照射時間などは処理する物質の量などによって適宜設定できる。

【0016】

【実施例】

実施例1

酸化チタン

フッ素系ポリマー（旭ガラス社製、ルミフロンLF200C）	0.80 g
イソシアネート系硬化剤	0.16 g
チタンカップリング剤（味の素社製、ブレーンアクト338X）	1.00 g
トルエン	23.60 ml

前記組成の塗料組成物を20 cm²のガラス板に塗布した後、120°Cの温度で20分間乾燥させて、本発明の光触媒体（試料A）を得た。この試料Aの酸化チタン含有量は、該酸化チタンと難分解性結着剤との合量に対する容積基準で90%であった。

酸化チタン

フッ素系ポリマー（旭ガラス社製、ルミフロンLF200C）	2.36 g
イソシアネート系硬化剤	0.47 g
チタンカップリング剤（味の素社製、ブレーンアクト338X）	0.76 g
トルエン	22.50 ml

前記組成の塗料組成物を20 cm²のガラス板に塗布した後、120°Cの温度で20分間乾燥させて、本発明の光触媒体（試料B）を得た。この試料Bの酸化チタン含有量は、該酸化チタンと難分解性結着剤との合量に対する容積基準で70%であった。

酸化チタン

ポリオルガノシロキサン系無機結着剤 (日本合成ゴム社製、T2202AとT2202Bの3:1混合品)	2.7 g
イソプロピルアルコール	21.5 ml

前記組成の塗料組成物を20 cm²のガラス板に塗布した後、180°Cで10分間乾燥させて、本発明の光触媒体（試料C）を得た。この試料Cの酸化チタン含有量は、該酸化チタンと難分解性結着剤との合量に対する容積基準で90%であった。

【0019】実施例4

硫酸チタニルを加熱加水分解して得た酸性チタニアゾル

酸化チタン	7.0 g
ポリオルガノシロキサン系無機結着剤 (日本合成ゴム社製、T2202AとT2202Bの3:1混合品)	4.3 g
イソプロピルアルコール	22.5 ml

硫酸チタニルを加熱加水分解して得た酸性チタニアゾル（石原産業株式会社製、CS-N）に水酸化ナトリウムを加えpH7に調節した後濾過、洗浄を行なった。次いで、得られた酸化チタン湿ケーキに水を加え、TiO₂に換算して100g/lのスラリーを調製した。このスラリーに水酸化ナトリウムを加えpH10に調節した後、オートクレーブで150°Cの温度で3時間水熱処理を行なった。次いで、水熱処理後のスラリーに硝酸を加えpH7に中和し、濾過、水洗を行なった後、110°Cの温度で3時間乾燥させて酸化チタンを得た。次に、以下に示す組成の混合物をペイントシェイカーで3時間振とうして充分混合し、分散させて塗料組成物を得た。なお、下記のルミフロンLF200Cは、ビニルエーテルとフルオロオレフィンとのコポリマーを主成分としたフッ素系ポリマーである。

9.80 g
0.80 g
0.16 g
1.00 g
23.60 ml

【0017】実施例2

実施例1で使用したものと同一の酸化チタンを以下に示す組成の混合物としてペイントシェイカーで3時間振とうして充分混合し、分散させて塗料組成物を得た。

7.64 g
2.36 g
0.47 g
0.76 g
22.50 ml

【0018】実施例3

実施例1で使用したものと同一の酸化チタンを以下に示す組成の混合物としてペイントシェイカーで1時間振とうして充分混合し、分散させて塗料組成物を得た。

9.8 g
2.7 g
21.5 ml

40 (石原産業株式会社製、CS-N)に水酸化ナトリウムを加えpH7に調節した後濾過、洗浄を行なった。次いで、得られた酸化チタン湿ケーキを110°Cの温度で3時間乾燥させて酸化チタンを得た。次に、以下に示す組成の混合物としてペイントシェイカーで3時間振とうして充分混合し、分散させて塗料組成物を得た。

7.0 g
4.3 g
22.5 ml

11

前記組成の塗料組成物を 20 cm^2 のガラス板に塗布した後、 180°C で 10 分間乾燥させて、本発明の光触媒体（試料 D）を得た。この試料 D の酸化チタン含有量は、該酸化チタンと難分解性結着剤との合量に対する容積基準で 80% であった。

酸化チタン
酢酸ビニルーアクリルコポリマー
(大日本インキ化学工業社製、ポンコート 6290)
水

前記組成の塗料組成物を 20 cm^2 のガラス板に塗布した後、 120°C で 10 分間乾燥させて、光触媒体（試料 E）を得た。この試料 E の酸化チタン含有量は、該酸化チタンと結着剤との合量に対する容積基準で 90% であった。

【0021】前記実施例および比較例で得た光触媒体（試料 A～E）を用いて、各試料の表面で紫外光強度が 7 mW/cm^2 となるようにブラックライトの光を照射し、5 時間続けた。ブラックライト照射前後の光触媒体中の結着剤の重量減少を測定した。この結果、本発明の試料 A～D は重量減少が認められず、結着剤は分解されなかった。しかし、難分解性結着剤を使用していない比較例の試料 E は 85% の重量減少があり、酸化チタンの光触媒機能によって結着剤の大部分は分解された。しかも、試料 E は、黄変が認められ、酸化チタンが部分的に剥離した。実施例の試料 A、C および比較例の試料 E のブラックライト照射による光触媒体中の結着剤の重量減少の推移を図 1 に示す。なお、実施例 1 および 2 の試料 A および B では、カップリング剤を配合しているが、このカップリング剤が光触媒粒子の表面に吸着して、難分解性結着剤と光触媒粒子との間を架橋するため、光触媒粒子が直接結着剤に接触しないから、結着剤は分解され難い。

【0022】次に、本発明の試料 A～D を 3 リットルのガラス容器にそれぞれ別個に入れた後、悪臭成分であるアセトアルデヒドを 90 ppm の濃度となるように添加してガラス容器を密封した。次に、各試料の表面で紫外光強度が 14 mW/cm^2 となるように水銀灯を照射し、60 分間続けた。照射後、ガラス容器中のアセトアルデヒドの濃度を測定した。この結果を表 1 に示す。試料 A～D は、酸化チタンの光触媒機能によりアセトアルデヒドが効率良く分解された。

【0023】

【表 1】

12

【0020】比較例 1

実施例 1 で使用したものと同一の酸化チタンを以下に示す組成の混合物としてペイントシェイカーで 1 時間振とうして充分混合し、分散させて塗料組成物を得た。

9. 8 g

0. 7 g

24. 8 ml

	試料	アルデヒド濃度 (ppm)
実施例 1	A	0. 5
実施例 2	B	0. 5
実施例 3	C	30. 0
実施例 4	D	0. 5

【0024】実施例 5

硫酸チタニルを加熱加水分解して得た酸性チニアゾル（石原産業株式会社製、CS-C）に水酸化ナトリウムを加えて pH 7 に調節した後、濾過、洗浄、乾燥し、次いで粉碎して酸化チタンを得た。この酸化チタン 0.2 g、白色セメント（小野田セメント株式会社製）0.8 g、水 0.7 g とを混合し、面積 50 cm^2 のガラス板に全量塗布し、室温で乾燥して光触媒体（試料 F）を得た。この試料 F の酸化チタン含有量は、該酸化チタンと難分解性結着剤との合量に対する容積基準で 17% であった。

【0025】実施例 6

実施例 5において、白色セメントに代えてデンカハイアルミナセメント（電気化学工業株式会社製、Hi）を 0.8 g 用いること以外は、実施例 5 と同様にして本発明の光触媒体（試料 G）を得た。この試料 G の酸化チタン含有量は、該酸化チタンと難分解性結着剤との合量に対する容積基準で 17% であった。

【0026】比較例 2

実施例 5 で使用した白色セメント 1.0 g と水 0.7 g とを混合し、面積 50 cm^2 のガラス板に全量塗布し、室温で乾燥して試料 H を得た。

【0027】比較例 3

実施例 6 で使用したデンカハイアルミナセメント (Hi) 1.0 g と水 0.7 g とを混合し、面積 50 cm^2 のガラス板に全量塗布し、室温で乾燥して試料 I を得た。

【0028】前記実施例および比較例で得た試料 F～I をそれぞれ容量 4 リットルの容器に入れ、次いで一酸化窒素標準ガスを注入した。次に、各試料の表面で紫外光強度が 1 mW/cm^2 となるようにブラックライトの光を照射し、各容器の NO_x ガスの濃度を NO_x 検知管

13

(ガステック社製 11 L) で経時的に測定した。この結果を表2に示す。実施例5および6の試料F、GはNO_xガスの濃度が大幅に減少しているのに対して、比較例2および3の試料H、IではNO_xガスの濃度は殆ど変化していないことがわかる。このことから、本発明の光触媒体は一酸化窒素を酸化し、除去するのに有効である

14

ことが明らかとなった。なお、前記方法で試料FおよびG中のセメントの重量減少を測定したところ重量減少は認められず、セメントは分解されなかった。

【0029】

【表2】

試 料		NO _x 濃度 (ppm)			
		0分	10分後	20分後	30分後
実施例5	F	18.8	8.9	3.1	1.2
実施例6	G	13.5	0.3	0	0
比較例2	H	15.5	13.5	13.5	13.5
比較例3	I	13.5	13.2	10.6	10.6

【0030】実施例7

実施例1の方法に準じて得た塗料組成物を面積 100 cm² の透明アクリル板に全量塗布し、120°Cの温度で20分間乾燥して本発明の光触媒体（試料J）を得た。この試料Jの酸化チタン含有量は、該酸化チタンと難分解性結着剤との合量に対する容積基準で90%であった。

【0031】比較例4

実施例7で使用した透明アクリル板を試料Kとした。

【0032】前記実施例および比較例で得た試料J、Kをそれぞれ容量50リットルの水槽の内壁に張りつけた。この水槽に水45リットルと金魚（和金）20匹を入れ、水槽の外側から20Wの蛍光灯2本の光を照射した。2週間飼育した時点で、比較例4の試料Kの表面には藻類の付着が認められたのに対し、実施例7の試料Jの表面には藻類の付着は認められなかった。これは実

光触媒機能を有さない酸化チタン
フッ素系ポリマー（旭ガラス社製、ルミフロンLF200C）
イソシアネート系硬化剤
トルエン

【0034】前記方法で試料Lに用いた結着剤の重量減少を測定したところ、本発明の試料Lは重量変化が認められず、結着剤は分解されず、酸化チタン光触媒粒子は基体から剥がれなかった。また、実施例8の試料Lの膜強度を鉛筆硬度で調べた結果3Hであり、酸化チタンの光触媒粒子が強固に接着していることがわかった。さらに、この試料Lを水流中に入れ表面の紫外光強度が2mW/cm²となるようにブラックライトの光を照射し、3週間続けたところ、酸化チタン光触媒粒子は基体から剥がれなかった。

【0035】実施例9

実施例1において、酸化チタンに代えて、亜鉛化合物を担持した酸化チタンを用いたこと以外は、実施例1と同様に処理して、本発明の光触媒体（試料M）を得た。こ

施例7の試料Jの表面では藻類が付着しても直ちに光触媒機能により藻類を分解するためである。なお、前記方法で試料J中のフッ素系ポリマーの重量減少を測定したところ、重量減少は認められず、フッ素系ポリマーは分解されなかった。

【0033】実施例8

実施例7において、以下に示す組成の混合物をペインツェイカーで1時間振とうして充分混合し、分散させて得た塗料組成物をスピンドル（1000 r.p.m. × 10秒）で透明アクリル板に全量塗布して、該透明アクリル板上に、難分解性結着剤からなる、光触媒粒子を含有しない第一層を設けた基体を用いたこと以外は、実施例7と同様に処理して、本発明の光触媒体（試料L）を得た。この試料Lの第二層中の光触媒粒子である酸化チタン含有量は、該酸化チタンと難分解性結着剤との合量に対する容積基準で90%であった。

(CR-90、石原産業社製) 3.3 g
フッ素系ポリマー（旭ガラス社製、ルミフロンLF200C） 5.5 g
イソシアネート系硬化剤 1.1 g
トルエン 20.7 ml

の試料M中の亜鉛化合物を担持した酸化チタン光触媒粒子の含有量は、該光触媒粒子と難分解性結着剤との合量に対する容積基準で90%であった。なお、亜鉛化合物を担持した酸化チタンは次のようにして調製した。硫酸チタニルを加熱加水分解して得た酸化チタンのスラリーに水と水酸化ナトリウムを加えて、pHが10であつて、TiO₂に換算して100g/lのスラリーとした。このスラリーをオートクレーブで150°Cの温度で5時間水熱処理を行った後、硝酸で中和し、濾過、水洗を行った。得られた酸化チタン湿ケーキに水を加え、TiO₂に換算して100g/lのスラリーに調製した後、塩酸を添加して、スラリーのpHを4とした。このスラリー1リットルに対し、攪拌下、1mol/lの塩化亜鉛水溶液7.2mlを滴下し、次いで2Nの水酸化

15

ナトリウムで中和した後、濾過、水洗を行い、その後120°Cの温度で16時間乾燥し、粉碎して、亜鉛化合物を担持した酸化チタンを得た。この酸化チタンには、ZnO : TiO₂ = 1 : 9.9の量の亜鉛化合物をその酸化チタンの表面に含有していた。

【0036】実施例10

実施例1において、酸化チタンに代えて、鉄化合物を担持した酸化チタンを用いたこと以外は、実施例1と同様に処理して、本発明の光触媒体（試料N）を得た。この試料N中の鉄化合物を担持した酸化チタン光触媒粒子の含有量は、該光触媒粒子と難分解性結着剤との合量に対する容積基準で90%であった。なお、鉄化合物を担持した酸化チタンは次のようにして調製した。硫酸チタニルを加熱加水分解して得た酸化チタン10gをTiO₂に換算して100g/lのスラリーを調整した。このスラリーに塩化鉄（FeCl₃・6H₂O）の5g/l水溶液を2.9ml添加し、1時間攪拌した後、希アノニア水を加えpH7に調節した。次いで、前記スラリーを1時間攪拌した後、濾過、水洗し、110°Cの温度で3時間乾燥して、鉄化合物を担持した酸化チタンを得た。この酸化チタンには、Fe/TiO₂ = 300ppmの量の鉄化合物をその酸化チタンの表面に含有していた。

【0037】実施例11

実施例10において、塩化鉄水溶液の濃度を50g/lにしたこと以外は、実施例10と同様に処理して、本発明の光触媒体（試料O）を得た。この試料O中の鉄化合物を担持した酸化チタン光触媒粒子の含有量は、該光触媒粒子と難分解性結着剤との合量に対する容積基準で90%であった。この酸化チタンには、Fe/TiO₂ = 3000ppmの量の鉄化合物をその酸化チタンの表面に含有していた。

【0038】実施例12

実施例1において、酸化チタン8.9g、吸着剤として活性炭0.5gを含有した塗料組成物としたこと以外は実施例1と同様に処理して、本発明の光触媒体（試料P）を得た。この試料Pの酸化チタンと活性炭の合計の含有量は、酸化チタン、活性炭および難分解性結着剤との合量に対する容積基準で90%であった。

【0039】実施例13

実施例12において、活性炭に代えてゼオライト0.8gを用いたこと以外は実施例12と同様に処理して、本発明の光触媒体（試料Q）を得た。この試料Qの酸化チタンとゼオライトの合計の含有量は、酸化チタン、ゼオライトおよび難分解性結着剤との合量に対する容積基準で90%であった。

【0040】前記方法で試料L～Qに用いた結着剤の重量減少を測定したところ、本発明の試料L～Qは重量変化が認められず、結着剤は分解されず、酸化チタン光触媒粒子は基体から剥がれなかった。

10

16

【0041】次に、本発明の試料A、NおよびOを0.8リットルのガラス容器にそれぞれ別個に入れた後、悪臭成分であるアセトアルデヒドを約100ppmの濃度となるように添加してガラス容器を密封した。次に、30分間紫外線を照射せずに放置した後、各試料の表面で紫外光強度が1mW/cm²となるようにブラックライトの光を照射し、60分間続けた。照射後、ガラス容器中のアセトアルデヒドの濃度を測定した。この結果を表3に示す。試料A、NおよびOは、酸化チタンの光触媒機能によりアセトアルデヒドが効率良く分解された。

【0042】

【表3】

	試料	アルデヒド濃度(ppm)
実施例1	A	10.5
実施例10	N	2.0
実施例11	O	0.4

20

【0043】次に、本発明の試料M、PおよびQを0.8リットルのガラス容器にそれぞれ別個に入れた後、悪臭成分であるメチルメルカプタンを約500ppmの濃度となるように添加してガラス容器を密封した。次に、2時間紫外線を照射せずに放置した後、各試料の表面で紫外光強度が1mW/cm²となるようにブラックライトの光を照射し、60分間続けた。照射後、ガラス容器中のメチルメルカプタンの濃度を測定した。この結果を表4に示す。試料M、PおよびQは、酸化チタンの光触媒機能によりメチルメルカプタンを効率よく除去できた。

【0044】

【表4】

	試料	メチルメルカプタン濃度(ppm)
実施例9	M	12
実施例12	P	90
実施例13	Q	125

30

【0045】なお、上記試験において、2時間紫外線を照射せずに放置した後のメチルメルカプタンの濃度はそれぞれ250ppmであり、この後さらに1時間紫外線を照射せずに放置した後のメチルメルカプタンの濃度は、実施例9、13の試料M、Qを用いた場合は240ppmであり、実施例12の試料Pを用いた場合は220ppmであった。

【0046】

50 【発明の効果】本発明の光触媒体は、難分解性結着剤を

17

介して光触媒粒子を基体上に接着させたものであって、その光触媒機能による接着剤の分解・劣化が極めて少なく、光触媒粒子をあらゆる基体上に、その光触媒機能を損なうことなく、強固に、かつ、長期間にわたって接着することができる。本発明の光触媒の光触媒機能を利用して有害物質、悪臭物質、油分、細菌、放線菌、菌類、藻類などを迅速、かつ、効率よく除去することができるので、工業用途ばかりでなく一般家庭用の脱臭体、殺菌体などとして極めて有用なものである。また、本発明の光触媒は、長期間にわたって使用でき、安全性が高く、適応できる有害物質の範囲が広く、さらに、廃棄しても環境を汚さないため、産業的に極めて有用なものである。本発明の光触媒を製造するに際し、難分解性接着剤としてフッ素系ポリマーを用いた場合は、フッ素

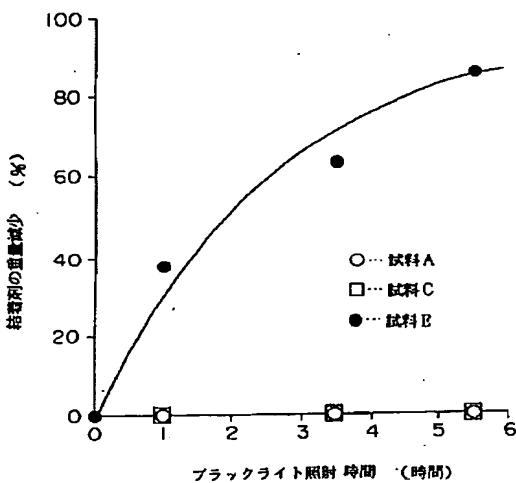
18

系ポリマー自体の粘着力が弱いために、光触媒の表面にゴミや汚れが付着し難いという、好ましい光触媒を製造することができる。また、本発明の光触媒の製造方法は、プラスチックなどあらゆる材質のものを基体として用いることができ、しかも、簡便、かつ、容易に安定した品質の光触媒を製造できるなど有用な方法である。さらに、本発明の塗料組成物は、あらゆる形状の基体や基体の必要箇所に塗布しあるいは吹き付けることができ、その光触媒機能を手軽に利用することができるなど、特に一般家庭用としても有用なものである。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例の試料A、Cおよび比較例の試料Eのブラックライト照射による光触媒中の接着剤の重量減少の推移を示した図である。

【図1】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. 7
 B 01 J 23/38
 23/70
 C 09 D 1/00
 127/12
 183/04

識別記号

F I
 B 01 J 23/70
 C 09 D 1/00
 127/12
 183/04
 B 01 D 53/36

A

J

(73) 特許権者 000010087

東陶機器株式会社
 福岡県北九州市小倉北区中島2丁目1番
 1号

(72) 発明者 村澤 貞夫

滋賀県草津市西渋川二丁目3番1号 石
 原産業株式会社 中央研究所内

(72)発明者 村上 肇 滋賀県草津市西渋川二丁目3番1号 石原産業株式会社 中央研究所内

(72)発明者 福井 靖郎 滋賀県草津市西渋川二丁目3番1号 石原産業株式会社 中央研究所内

(72)発明者 渡辺 满 滋賀県草津市西渋川二丁目3番1号 石原産業株式会社 中央研究所内

(72)発明者 藤嶋 昭 神奈川県川崎市中原区中原710番地5

(72)発明者 橋本 和仁 神奈川県横浜市栄区小菅ヶ谷町2000番地の10南小菅ヶ谷住宅2棟506号

(56)参考文献 特開 昭63-5301 (JP, A)
特開 平4-284851 (JP, A)
特開 平1-218635 (JP, A)

(58)調査した分野(Int. Cl. 7, DB名)
10 B01J 21/00 - 38/74
B01D 53/86
B01D 53/94